

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 02-173222

(43) Date of publication of application : 04.07.1990

(51) Int.Cl.

C22C 1/00  
C23C 14/34

(21) Application number : 63-327894

(71) Applicant : TOSHIBA CORP

(22) Date of filing : 27.12.1988

(72) Inventor : OBATA MINORU

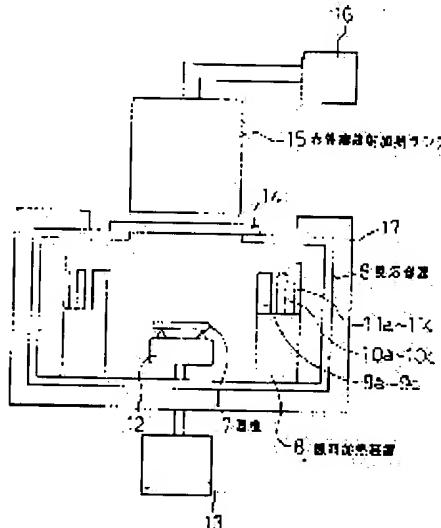
KOBANAWA YOSHIKO

## (54) APPARATUS FOR PRODUCING HIGH PURITY MULTI-ELEMENTS ALLOY

### (57) Abstract:

PURPOSE: To easily produce high purity multi-elements alloy by heating plural number of raw materials to produce each iodide, further raising temp. of their iodides, dissociating them at the same time and precipitating.

CONSTITUTION: In a reaction chamber 6 under iodine atmosphere by heating to the prescribed temp. with a heater 17, two or more kinds of raw materials 9a-9c of Ti, Zr, Pb, etc., are set at position surrounding a substrate 7. To these raw materials 9a-9c, the heaters 10a-10c and reflectors 11a-11c are set, respectively to heat them to each suitable temp. for producing each iodide. Successively, the raw materials are radiated with infrared ray radiation heating lamp 15 through a quartz window 14 and two or more kinds of the iodides of  $TiI_4$ ,  $ZrI_4$ ,  $PbI_2$ , etc., produced with this method, is heated to the prescribed temp. By this method, the above iodides are dissociated at the same time to precipitate multi-elements alloy composed of Ti, Zr, Pb, etc., on the substrate 7 laid on a rotating substrate stage 12.



DERWENT-ACC-NO: 1990-249910

DERWENT-WEEK: 199033

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Machine for producing high purity  
alloy - has separate  
in container with  
temp. to decompose  
iodine atmos. and substrate at higher  
iodide(s)

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA KK[TOKE]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0327894 (December 27, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	MAIN-IPC	
JP 02173222 A	July 4, 1990	N/A
<u>000</u>	N/A	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 02173222A	N/A	
1988JP-0327894	December 27, 1988	

INT-CL (IPC): C22C001/00, C23C014/34

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02173222A

BASIC-ABSTRACT:

The machine comprises a container filled with an iodine atmosphere, separate metal sources placed in the container and heated by respective heaters to form an iodide of each metal by reaction with iodine gas, and a substrate heated at a sufficiently higher temperature than that of the metal sources so that the

metal iodid decompose and become alloyed on the substrate.

USE - Production of high purity Pb-Zr-Ti alloy, etc. \_

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS: MACHINE PRODUCE HIGH PURE ALLOY SEPARATE METAL  
SOURCE INDIVIDUAL

HEATER CONTAINER IODINE ATMOSPHERE SUBSTRATE

HIGH TEMPERATURE

DECOMPOSE IODIDE

DERWENT-CLASS: M25

CPI-CODES: M13-E01; M13-E06; M25-F;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-108135

PAT-NO: JP402173222A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02173222 A  
TITLE: APPARATUS FOR PRODUCING HIGH PURITY  
MULTI-ELEMENTS ALLOY  
PUBN-DATE: July 4, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
OBATA, MINORU  
KOBANAWA, YOSHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP63327894

APPL-DATE: December 27, 1988

INT-CL (IPC): C22C001/00, C23C014/34

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily produce high purity multi-elements alloy by heating plural number of raw materials to produce each iodide, further raising temp. of their iodides, dissociating them at the same time and precipitating.

CONSTITUTION: In a reaction chamber 6 under iodine atmosphere by heating to the prescribed temp. with a heater 17, two or more kinds of raw materials 9a-9c of ~~Ti~~ ~~Zr~~ Pb, etc., are set at position surrounding a substrate 7. To these raw materials 9a-9c, the heaters 10a-10c and reflectors

11a-11c are set,  
respectively to heat them to each suitable temp. for  
producing each iodide.

Successively, the raw materials are radiated with infrared  
ray radiation

heating lamp 15 through a quartz window 14 and two or more  
kinds of the iodides

of  $TiI<SB>4</SB>$ ,  $ZrI<SB>4</SB>$ ,  $PbI<SB>2</SB>$ , etc.,  
produced with this

method, is heated to the prescribed temp. By this method,  
the above iodides are

dissociated at the same time to precipitate multi-elements  
alloy composed of

Ti, Zr, Pb, etc., on the substrate 7 laid on a rotating  
substrate stage 12.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

## ⑱公開特許公報 (A) 平2-173222

⑲Int. Cl. 5

C 22 C 1/00  
C 23 C 14/34

識別記号

序内整理番号

J 7518-4K  
8520-4K

⑳公開 平成2年(1990)7月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

㉑発明の名称 高純度多元合金製造装置

㉒特 願 昭63-327894

㉓出 願 昭63(1988)12月27日

㉔発明者 小畠 稔 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

㉔発明者 小塙 佳子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

㉔出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉔代理人 弁理士 三好 保男 外1名

## 明細書

## (従来の技術)

近年、高純度多元合金が半導体技術分野において注目されており、特に強誘電体メモリの製造に際して重要視されている。

この強誘電体メモリとは、強誘電体の特有の性質を利用した構成のものである。ここで、強誘電体の特有の性質とは、強誘電体の両端子間に直流電圧を印加することにより電気分極が生じた後は、印加電圧を0にしても分極は0に成らないという残留分極が生じ、次いで、逆向きに直流通電圧を印加して印加電圧を上昇させていくと分極が0になり、更に印加電圧を上昇させると逆方向の分極が生じることになる現象、即ち第4図に示す如くに電圧Eに対し残留分極Pが変化するヒステリシス特性を描く性質をいう。

このような性質を有する強誘電体を用いたメモリ素子においては、以下のようないくつかの特長を有することになる。

- ①不揮発メモリである。
- ②リフレッシュが不要である。

## 1. 発明の名称

高純度多元合金製造装置

## 2. 特許請求の範囲

(1)反応容器と、前記反応容器内に配置された2種類以上の原料を各別に加熱してそれぞれのヨウ化物を生成させるヨウ化物生成手段と、前記ヨウ化物生成手段により生成した2種類以上のヨウ化物を同時に解離させる析出手段と、を具備することを特徴とする高純度多元合金製造装置。

(2)前記析出手段は、回転駆動手段を備えていることを特徴とする請求項1記載の高純度多元合金製造装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## [発明の目的]

## (産業上の利用分野)

本発明は、高純度多元合金製造装置に関し、特にヨウ化物分解法により高純度多元合金を製造する装置に関する。

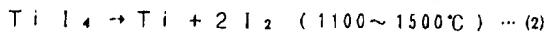
- ③高焼結化に向いている。
- ④ソフトエラー耐性にすぐれている。
- ⑤リークに強い。

一方、こうしたメモリ用の誘電体材料として、通常PZTと称されるPb (Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>が注目されている。このPZTは、薄膜化されてメモリ素子に供されることになり、一般にスパッタリング法によりPZT薄膜とされる。係るスパッタリング法によりPZT薄膜を得る場合、スパッタリングターゲットとして、酸化物ターゲット又は金属ターゲットを用いる。そして、特に、金属ターゲットを用いた場合のほうが、酸化物ターゲットを用いた場合に比べて、組成再現性、成膜速度の観点から有利であるとされている。

しかしながら、現在、工業的に生産されている純ジルコニウム (Zr)、純チタン (Ti) には、重金属、ガス元素等の不純物濃度が高いため、これらを材料としてなる金属ターゲットを用いた場合、成膜工程において金属ターゲット中の不純物に依存してPZT薄膜中に不純物が混入したま

となるおそれがある。そこで、本願出願人は、ヨウ化物分解法により高純度金属を精製し得ることに着目した。

このヨウ化物反応法は、化学輸送法の一種であり、ジルコニウム (Zr)、チタン (Ti)、鉛 (Pb) などの精製に使用される方法であって、ヨウ化物の生成、軽く解離反応により所望の金属を高純度化することができる。例えばTiでは以下の如くの反応が利用される。



即ち、上記(1)式に示すようにTiとヨウ素とは、450～600℃の温度で反応し、TiI<sub>4</sub>は、1100～1500℃の温度でTiとヨウ素とに解離する。

具体的には、従来は第5図に示す如くの原理構成とされた精製装置により高純度チタンを製造している。図中の1は、原料Tiとヨウ素とを収容する反応容器である。この反応容器1の中央にはU字状のフィラメント2が吊るされ、このフィラ

メント2が給電治具3a、同3bを介して電源4に接続されている。反応容器1全体は、400～600℃に加熱される高溫炉5の中に固定される。

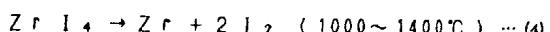
このような配置構造とすることにより、450～600℃の温度で反応容器中のTiとヨウ素とは、(1)式に従い反応し、TiI<sub>4</sub>を生成する。

一方、フィラメント2は、通常加熱により1100～1500℃に加熱されることになり、この温度において(2)式の反応によってTiI<sub>4</sub>からTiとI<sub>2</sub>とに分解する。そのため、分解したTiはフィラメント2上に析出し、I<sub>2</sub>は再び原料Tiと反応し、Tiをフィラメント2上に運ぶことになる。

この際、原料Ti中に含まれる不純物は、Tiに比べヨウ素と反応性が低くヨウ化物を形成しにくかったり、既に形成してもそのヨウ化物の蒸気圧が低く気体化しにくい場合は、原料Ti中に残存する。

このようにしてTiの精製が行われ、フィラメント2上に高純度Tiが成長する。

また、Zr、Pbも上記と同様の原理及び装置により高純度Zr高純度Pbを製造することができる。ZrI<sub>4</sub>の生成、解離反応は以下の温度範囲で起こる。



また、PbI<sub>2</sub>の生成、解離反応は、以下の温度範囲で起こる。



しかしながら、従来の場合においては、ヨウ化物分解法は単金属について高純度精製を行うものであって、上記金属ターゲットに用いることができる高純度多元合金を生成することができなかつた。

#### (発明が解決しようとする課題)

即ち、従来の場合においては、ヨウ化物分解法の利用は、あくまで単金属を高純度に精製するための利用でしかなく、高純度多元合金を生成するための工夫が全くなされてなかつた。従つて、

従来は、複数種類の高純度金属を得た後、別工程で高純度多元合金を作らなければならず、またこの別工程にて不純物が混入するおそれがあるという不具合があった。

本発明は、係る課題に鑑みてなされたもので、高純度多元合金を单一工程で生成し得る高純度多元合金製造装置を提供することを目的とする。

#### [発明の構成]

##### (課題を解決するための手段)

本発明は、上記の目的を達成するため、反応容器と、前記反応容器内に配置された2種類以上の原料を各別に加熱してそれぞれのヨウ化物を生成させるヨウ化物生成手段と、前記ヨウ化物生成手段により生成した2種類以上のヨウ化物を同時に解離させる析出手段と、を具備することを特徴とする高純度多元合金製造装置である。

即ち、本発明による高純度多元合金製造装置は第1図に示す如くの構成であって、ハステレイB製の反応容器6内に、基板7の配設位置を中心として全方位を等分する位置関係で複数個の原料加

熱装置8を反応容器6の半径方向に移動可能に配設する。

原料加熱装置8は、原料の種類数に応じて配設することができるものであり、原料が例えばPb, Zr, Tiであれば、この数に応じて第2図に示すように、原料加熱装置8a～8cが配設される。この原料加熱装置8a～8cは、ヨウ化物生成手段として機能されるもので、原料9a～9cに対応させて加熱ヒータ10a～10c及びリフレクタ11a～11cを実装している。

そして、基板7の配設位置には、基板ステージ12を設けており、この基板ステージ12は回転機構13により回転駆動される。

更に、基板7の上方には、反応容器6の石英製窓14があり、この石英製窓14を通して赤外線放射加熱ランプ15の放射熱が基板7に加えるようになされている。なお、16は赤外線放射加熱ランプ15の電源である。

また、反応容器6内は、ヨウ素雰囲気をつくるようになされており、この反応容器6の周囲はヒ

ータ17で覆われている。

前述した各部構成において、反応容器6内の温度はヒータ17の加熱により200～300℃に保持され、これによりヨウ化物が浮遊中に固化されないようにされる。

複数個の原料加熱装置8における各加熱装置8a～8cは、それぞれ原料を異なる温度で各別に加熱してヨウ化物を生成できるものである。例えば加熱装置8aに装着した原料9aがTiのとき、このTiを加熱装置8aにより600℃に加熱保持し、また加熱装置8bに装着した原料9bがZrのとき、このZrを加熱装置8bにより300℃に加熱保持し、また加熱装置8cに装着した原料9cがPbのとき、このPbを200℃に加熱保持することにより、それら各原料のヨウ化物を生成することができる。

基板ステージ12に搭載した基板7は、上記3種類の原料に基づく3種類のヨウ化物がそれぞれ解離する例えば1100℃以上に赤外線放射加熱ランプ15の熱放射により加熱保持するようにな

されている。

反応容器6は、ヨウ素に対して耐食性が良好なハステロイやインコネルなどのニッケル基合金あるいは内面にヨウ素に対して耐食性の良好な金属であるモリブデン(Mo)やタンクスチタン(W)の被覆層を設けてもよい。

基板7の加熱手段としては、第3図に示す如く誘導加熱用コイル18及びこの電源19からなる誘導加熱式加熱手段を用いることができる。なお、第3図において第1図と同一符号は対応する部分を示している。

基板7の代りに、通常加熱により高温に加熱されるフィラメントを適用することができる。更に、条件設定は、以下のように行える。

即ち、基板7上での金属の析出速度がヨウ化物生成温度及び解離温度に依存することに対応させて、それら各温度を種々に変えることにより、Pb, Zr, Tiの析出速度を変えることができ、つまり、組成の異なるPb-Zr-Ti合金を作ることができる。

原料9a～9cから基板7への拡散が律速するような条件で析出が進行する場合には、原料9a～9cと基板7との距離を変えることにより、組成をコントロールできる。

(作用)

このような本発明による高純度多元合金製造装置であれば、ヨウ素雰囲気中で2種類以上の原料を各別に加熱しヨウ化反応を生じせしめ、解離反応により所望の高純度多元合金を析出することができる。

例えば、原料としてPb, Zr, Tiが選択された場合には、そのPb, Zr, Tiを各別に加熱しヨウ化反応を生じせしめ、解離反応により高純度Pb-Zr-Ti合金を析出することができる。この高純度Pb-Zr-Ti合金は、LSI用PZT膜作成のターゲットの素材として使用することができる純度を有している。他にも、Bi, Cu, Sr, Caの如くヨウ素との反応性が高く、<sup>金</sup>ヨウ化物解離法により生成可能な元素がある。これら元素の何れか2種類以上を原料として選択し、

各原料9a～9cを基板7の中心から70mmの位置に固定配置した。そして、原料9aのスponジTiを600℃に加熱保持し、原料9bのスponジZrを300℃に加熱保持し、原料9cのPbを200℃に加熱保持した。

また、反応容器6内は、5gのヨウ素によりヨウ素雰囲気をつくるとともに、反応容器6内の温度を200℃に加熱保持した。

そして、基板7としてモリブデン(Mo)製の基板を用い、この基板7を赤外線放射加熱ランプ15により1100℃に加熱保持した。

更に、基板ステージ12を回転機構13により一定速度で回転させて、基板7面内のヨウ化物の付着温度分布が一定となるように基板7を回転させた。

こうした条件下において、上記した(1)～(6)式に従ってヨウ化物生成反応及び解離を行わせることを、20時間継続したところ、約36gのPb-Zr-Ti合金を作成することができた。

反応容器6を充分に冷却した後、基板7を反応

高純度多元合金を作成することができる。こうして得られる高純度多元合金は、酸化物超導薄膜作成用ターゲットの素材として使用することができる。

更に、高純度多元合金の組成を異らせたい場合、各原料を加熱する温度を種々変更することにより達成できる。また、原料から基板への拡散が律速するような条件では、原料と基板との距離を変えることで対応できる。

これらの他にも利点があり、例えば溶解などによる合金化のプロセスが省けるばかりでなく、溶解時の雰囲気あるいはるつぼや鋳型からの汚染を防ぐことができる。

(実施例)

第1図に示された構成による実施例を以下に詳述する。

加熱装置8aに100gのスponジTiを原料9aとして装着し、加熱装置8bに100gのスponジZrを原料9bとして装着し、加熱装置8cに100gのPbを原料9cとして装着して、

容器6内から取り出し、基板7上のPb-Zr-Ti合金についてエネルギー分散型のX線分析装置により組成分析を行ったところ、組成のはらつきが小さくほぼ均一な26at%Zr-24at%Ti-Pb合金であった。

このようにして、本発明の一実施例装置により得られたZr-Ti-Pb合金の不純物濃度を分析した結果を第1表に示す。但し、第1表において、Aは本発明による26at%Zr-24at%Ti-Pb合金を示し、Bは従来の溶解法により製造した25at%Zr-25at%Ti-Pb合金を示す。なお、単位はWt. ppmである。

第1表

	Fe	Ni	Cr	Cl	Si	Al	O
B	500	150	350	100	200	150	700
A	10	5	5	10	10	10	60

[発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば、強誘電

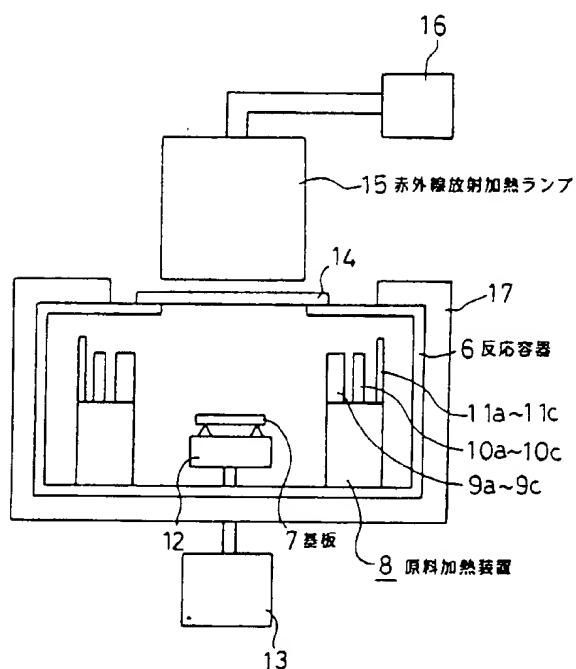
体メモリのPZT膜を作成するために用いる金属ターゲット等の素材となる高純度多元合金を单一工程で生成することができるから、半導体技術分野等の如く高純度多元合金を用いる技術分野の発展に大きく寄与することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

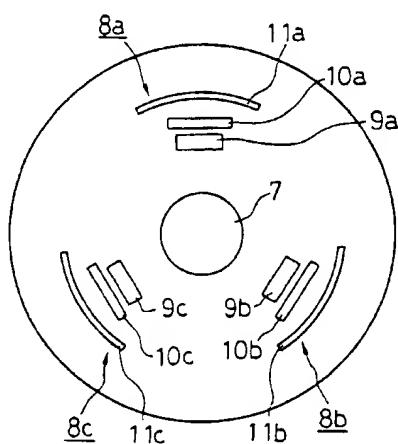
第1図は本発明が適用された一実施例の高純度多元合金製造装置の概略を示す構成図、第2図は3種類の原料を用いる場合の原料加熱装置の配置状態を示す配置図、第3図は本発明が適用された他実施例の高純度多元合金製造装置の概略を示す構成図、第4図は強誘電体の電圧一分極のヒステリシス特性を示す特性曲線図、第5図は従来の高純度金属製造装置の概略を示す構成図である。

- 6 … 反応容器
- 7 … 基板
- 8, 8a, 8b, 8c … 原料加熱装置
- 9a, 9b, 9c … 原料
- 10a, 10b, 10c … 加熱ヒータ
- 11a, 11b, 11c … リフレクタ
- 12 … 基板ステージ
- 13 … 回転機構
- 14 … 石英製窓
- 15 … 赤外線放射加熱ランプ
- 16 … 電源
- 17 … ヒータ
- 18 … 誘導加熱用コイル
- 19 … 電源

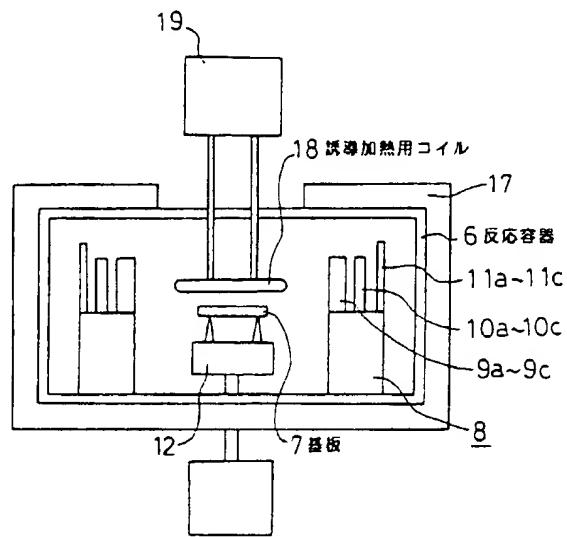
代理人弁理士 三好 保男



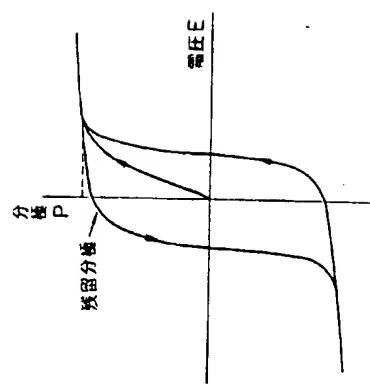
第1図



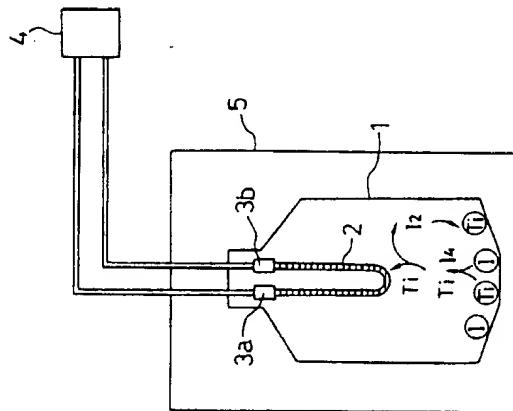
第2図



第3図



第4図



第5図

PAT-NO: JP401092338A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01092338 A  
TITLE: HIGH PURITY NIOBIUM-TITANIUM ALLOY  
SPONGE AND ITS  
MANUFACTURE  
PUBN-DATE: April 11, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HARADA, MINORU  
YOSHIZUMI, SHOICHI  
SHIBUYA, SHUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON SODA CO LTD	N/A

APPL-NO: JP62245916

APPL-DATE: October 1, 1987

INT-CL (IPC): C22C027/02, C22B034/12 , C22B034/24 ,  
C22C001/00 , C22C014/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily manufacture a uniform high purity Nb-Ti alloy sponge by reducing specific ratios of NbCl<sub>5</sub> and TiCl<sub>4</sub> into specific compsn. of Nb and Ti, by Na.

CONSTITUTION: NbCl<sub>5</sub> and TiCl<sub>4</sub> in which the ratio of 20~70wt.% Nb and the balance Ti is regulated are charged to a reactor; Na is added thereto and the mixture is heated to about

600 $\sim$ 850°C. As the using amt. of said Na, its stoichiometry compositional one or about >0.5% one are suitably regulated. By this heating treatment,  $\text{NbCl}_5$  and  $\text{TiCl}_4$  are simultaneously reduced. The reaction products obtd. by this method are furthermore heated to about  $\geq 900^\circ\text{C}$  to conclude the reaction, are cooled, thereafter crushed, washed by a water soln. of hydrochloric acid and the thereafter subjected to vacuum drying. By this method, the titled sponge consisting of 20 $\sim$ 70wt.% Nb and the balance Ti with inevitable impurities and having uniform compsn. is obtd.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-92338

⑫ Int.Cl.

C 22 C 27/02  
C 22 B 34/12  
34/24  
C 22 C 1/00  
14/00

識別記号

1 0 2  
1 0 2  
1 0 2  
C - 7518 - 4 K  
B - 6735 - 4 K

庁内整理番号

6735 - 4 K  
7619 - 4 K  
7619 - 4 K  
C - 7518 - 4 K  
B - 6735 - 4 K

⑬ 公開 平成1年(1989)4月11日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 高純度ニオブチタン合金スponジ及びその製法

⑮ 特願 昭62-245916

⑯ 出願 昭62(1987)10月1日

⑰ 発明者 原田 稔 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内  
 ⑰ 発明者 吉住 庄一 新潟県中頃城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二本木工場内  
 ⑰ 発明者 渋谷 秀一 新潟県中頃城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二本木工場内  
 ⑰ 出願人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
 ⑰ 代理人 弁理士 横山 吉美

## 明細書

本発明は高純度のニオブチタン合金スponジに関するものである。

## (従来の技術)

超電導材料は、核磁気共鳴診断装置、高エネルギー粒子加速器、磁気浮上列車に使用され更に多くの用途が期待されている。金属系の超電導材料としては、主としてニオブチタン(Nb-Ti)合金が用いられており、この合金の組成は、ニオブ含有量が30~60重量%のものである。

このNb-Ti合金は、粉末又はスponジ或は板状又は棒状のチタンとニオブの夫々の材料を用意し、これら材料を夫々混合するか、又は適当な形に組み合わせて消耗電極を製作し、これを真空又は不活性雰囲気下でアーケ溶解を行ないNb-Ti合金インゴットとすることにより製造される。

これらのインゴットは、目的に応じて加工される。例えば、圧延加工してビレットを作り、銅管に入れて更に圧延して伸線加工して超電導線材とする。一般に、Nb-Ti合金の超電導線材を製造するためには、特に材料中の酸素などのガス不純物

## 1. 発明の名称

高純度ニオブチタン合金スponジ及びその製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ニオブが20~70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スponジ。

(2) 超電導材料用である特許請求の範囲第1項記載の合金スponジ。

(3) ニオブが20~70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンとを、ナトリウムにて還元することを特徴とするニオブを20~70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スponジの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

や、鉄などの磁性金属不純物の含有量が少ないと  
が要求されると共に、チタンとニオブの合金組  
成は均一であることが必要である。

このためNb-Ti合金材料を作るためには、使用  
するチタンとニオブの材料は夫々高度に精製され  
たものを使用する必要があり、特にニオブについ  
ては、一般に材料中の酸素などの不純物を除去す  
るために、通常電子ビーム溶解を用いた精製処理  
が行なわれている。

また、Nb-Ti合金の造塊処理を行なうアーク溶解  
工程においては、チタンとニオブの合金成分の均  
一化をはかるため、例えば特公昭55-6089  
号公報ではニオブ板とチタン板を交互に張り合わ  
せたものや、特開昭61-253353号ではチ  
タン中空体内にニオブ中空体を内装した複合消耗  
電極を使用するなど消耗電極の製作方法について  
も色々な改良や提案がなされている。

また、チタンと種々の合金スponジの製造法は、  
特公昭49-1371号公報に記載されているが、  
チタン以外の合金成分が10%以上含有する合金

化ニオブ ( $NbCl_3$  : 分子量 270) 中のニオブの  
重量 ( $NbCl_3$  1 g 分子当たり約 92.9 g) 及び四塩  
化チタン ( $TiCl_4$  : 分子量 190) 中のチタンの  
重量 ( $TiCl_4$  1 g 分子当たり約 47.9 g) から容易  
に計算できる。又、ナトリウムの使用量は、化学  
量論量ないし 0.5% 過剰であり、五塩化ニオブ 1  
モル当たり 5 モル、四塩化チタン 1 モル当たり 4 モル  
の量である。例えば、ニオブ 20% チタン 80%  
の合金スponジを 1 kg 製造するとすれば、五塩化  
ニオブ 58.2 g、四塩化チタン 3,168 g 及びナ  
トリウム 1,783 g であり、ニオブ 70% チタン  
30% の場合は、五塩化ニオブ 2,035 g 四塩化  
チタン 1,188 g 及びナトリウム 1,442 g であ  
る。

反応を実施するに当っては、還元反応容器に所  
定量のナトリウムを仕込み、600 ~ 850 ℃の  
温度範囲に保持して、ニオブが 20 ~ 70 重量%、  
残部チタンとなる量比の所定量の五塩化ニオブと  
四塩化チタンを導入する。所定量のナトリウムは  
予めその全量を反応容器に導入するか、また、五

スponジは示唆されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、ニオブ及びチタンの各々の金属を経  
ることなく、均一な Nb-Ti 合金を製造するもの  
であり、高純度の Nb-Ti 合金スponジを提供するも  
のである。

(問題を解決するための手段)

本発明は、ニオブが 20 ~ 70 重量%、残部チ  
タン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタ  
ン合金スponジであり、該スponジは、超電導材  
料素材として有用であり、また、ニオブを 20 ~  
70 重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオ  
ブと四塩化チタンをナトリウムにて還元すること  
を特徴とするニオブが 20 ~ 70 重量%、残部チ  
タン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタ  
ン合金スponジの製造法である。

本発明に於いては、ニオブが 20 ~ 70 重量%、  
残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チ  
タンをナトリウムと反応させる。

五塩化ニオブと四塩化チタンの使用量は、五塩

化ニオブと四塩化チタンと同時に若しくは交互  
に導入しても良い。また、予め反応容器でニオブ  
とチタンの低次塩化物を作り、これに所定量のナ  
トリウムを追加して製造することもできる。この  
場合、反応温度は五塩化ニオブと四塩化チタンの  
導入が完了するまで 150 ~ 850 ℃に保持され  
るが通常は 600 ~ 850 ℃が好ましい。供給す  
る四塩化チタンと五塩化ニオブの仕込割合は、四  
塩化チタンは流量計を用い、また五塩化ニオブは  
フィダー等によって調節される。

反応生成物は更にこれを 900 ℃以上に加熱して、  
反応を完結させた後、これを冷却して取出す。

取出した反応生成物は破碎し塩酸水溶液にて洗  
滌した後、真空乾燥することにより組成が均一な  
高純度の Nb-Ti 合金スponジが得られる。

このようにして得られた Nb-Ti 合金スponジは、  
そのままこれをプレス成形してプリケットを作り、  
これを真空または不活性雰囲気中でアーク溶解す  
ることにより、容易に均質な Nb-Ti 合金インゴン  
トが得られるのである。

本発明の不可避不純物としては、原料並びに製造工程から、酸素、窒素、ナトリウム、塩素、鉄、ニッケル、マンガンなどの不純物が混入する。この内、問題になる不純物は酸素、ナトリウム、塩素、鉄であるが、これらの不純物は何れも超電導材料として使用可能な許容限度以下に制御することができる。特にナトリウム還元によって混入するナトリウムと塩素はその蒸気圧特性の関係から真空または不活性雰囲気下でのアーク溶解することにより除去される。反応容器からマンガン、ニッケル、クロムなどが、混入するが、総量として100 ppm以下である。

また、酸素と鉄については、酸素1,000 ppm以下、鉄200 ppm以下であることが望ましいが、供給する四塩化チタンと五塩化ニオブの量比によって影響される。即ち供給する五塩化ニオブがニオブとして70重量%以上となる量を加えると、五塩化ニオブ及びその低次塩化物による反応容器材質に対する腐蝕性が増大して、鉄含有量の少ないNb-Ti合金スポンジが得られない。

した金属ナトリウム9.328 kgを仕込み、電気炉にて650℃に加熱した。

次に反応温度を650～850℃に維持しながら、五塩化ニオブ9.334 kgと四塩化チタン11.051 kgを同時に滴下して6.0時間で、1次反応を行なった。

更に950℃で3時間加熱する2次反応を行って反応を完結させた。

反応生成物を冷却し、取出した後粉碎し、1%塩酸でリーチし、水洗後真空乾燥を行なった。

得られたNb-Ti合金スポンジの收率は98%であり、製品の酸素含有量は400 ppm、鉄含有量は50 ppm、Ti 46.3%を含有するNb-Ti合金スポンジが得られた。またX線回折の結果、Nb-Tiの合金を形成していることが確認された。

#### (発明の効果)

本発明によれば、高純度のニオブを使用することなく、酸素が1,000 ppm以下鉄が200 ppm以下の高純度のNb-Ti合金を簡単に製造することが出来、得られた新規な合金スポンジは超電導材

また、五塩化ニオブがニオブとして20重量%以下の量を加えた場合には反応領域において、ニオブとチタンの低次塩化物と副生食塩との共融浴の形成が阻害されて好ましくない。

即ち五塩化ニオブがニオブとして20重量%以上の量を加えることにより反応領域において、ニオブとチタンの共融低次塩化物が形成され、反応が緩慢に進行し、Nb-Ti合金の結晶生成が進行して合金組成が均質となり、Nb-Ti合金スポンジを水洗するリーチング工程において、酸素汚染され難い大きく成長したNb-Ti合金の結晶を得ることができる。

以上、要するに、ニオブとして20～70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムによって同時に還元することにより、1,000 ppm以下の酸素及び200 ppm以下の鉄を含有する高純度のNb-Ti合金スポンジを製造することが可能である。

#### 実施例

#### 鉄製の還元反応容器にアルゴン雰囲気下で精製

料用として簡便に用いることができ、例えばそのまま、真空又は不活性雰囲気下でアーク溶解を行うことにより任意に加工できる。

出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (7125) 横山吉美